

Requested document:	<a href="#">JP8100035 click here to view the pdf document</a>
---------------------	---

## WATER-BASE EMULSION AND ITS PRODUCTION

Patent Number:

Publication date: 1996-04-16

Inventor(s): NANBA YOICHI; UEDA MIYUKI; MATSUI FUMIO; MATSUOKA MASAMI

Applicant(s): SHOWA DENKO KK

Requested Patent: ☐ [JP8100035](#)

Application Number: JP19940259144 19940928

Priority Number(s): JP19940259144 19940928

IPC Classification: C08F283/12; C08F290/06; C09D5/02; C09D151/08; C09J151/08

EC Classification:

Equivalents:

---

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain a water-base emulsion of a ladder-silicone-contg. polymer which, while having been difficult to produce, is excellent in water resistance, weatherability, and adhesion to a substrate and has high rigidity, hardness, and stain resistance. **CONSTITUTION:** This emulsion is prepd. by subjecting a ladder polyorganosiloxane having a polymerizable unsatd. group, an unsatd. carboxylic acid, and a polymerizable unsatd. compd. to soln. polymn. in a hydrophilic org. solvent in the presence of a polymn. initiator, neutralizing the resultant copolymer soln., and, after or during the neutralization, dispersing the soln. in water.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-100035

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 4 月 16 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 283/12	MQV			
290/06	MR Y			
C 0 9 D 5/02	P P U			
151/08	P G X			
C 0 9 J 151/08	J D H			
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 7 頁)				

(21) 出願番号	特願平6-259144	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 9 月 28 日	(72) 発明者	南波 洋一 千葉県千葉市緑区大野台 1-1-1 昭和電 工株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	植田 みゆき 千葉県千葉市緑区大野台 1-1-1 昭和電 工株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	松井 二三雄 千葉県千葉市緑区大野台 1-1-1 昭和電 工株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 菊地 精一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水性エマルジョンおよびその製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 耐水性、耐候性、基材への密着性に優れ、剛直性を有し、硬度、耐汚染性を有しながら製造困難であったラダーシリコーンを含むポリマーの水性エマルジョンおよびその製造方法の開発。

【構成】 (1) 重合性不飽和基を有するラダー型ポリオルガノシロキサン、(2) 不飽和カルボン酸および(3) 重合性不飽和化合物を重合開始剤の存在下に親水性有機溶剤中で溶液重合し、該共重合体溶液を中和したのち、または中和しながら水中に分散した水性エマルジョン。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 重合性不飽和基を有するラダー型ポリオルガノシロキサン、(2) 不飽和カルボン酸および(3) 重合性不飽和化合物からなる中和された共重合体の水性エマルジョン。

【請求項2】 (1) 重合性不飽和基を有するラダー型ポリオルガノシロキサン、(2) 不飽和カルボン酸および(3) 重合性不飽和化合物を重合開始剤の存在下に親水性有機溶剤中で溶液重合し、該共重合体溶液を中和したのち、または中和しながら水中に分散することを特徴とする水性エマルジョンの製造方法。

【請求項3】 重合性不飽和基を有するラダー型ポリオルガノシロキサンの末端基の30モル%以上がトリアルキルシリル化されている請求項2記載の水性エマルジョンの製造方法。

【請求項4】 重合性不飽和基を有するラダー型ポリオルガノシロキサンの重合性不飽和基が、アクリル基、メタクリル基、ビニル基またはアリル基より選ばれた不飽和基である請求項2～3記載の水性エマルジョンの製造方法。

【請求項5】 重合性不飽和基を有するラダー型ポリオルガノシロキサン中の重合性不飽和基の含有量が側鎖の置換基の1～50モル%である請求項2～4記載の水性エマルジョンの製造方法。

【請求項6】 不飽和カルボン酸が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびシトラコン酸から選ばれた請求項2～5記載の水性エマルジョンの製造方法。

【請求項7】 重合性不飽和化合物がアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルエステル、アクリルエステル、スチレンおよびアルファメチルスチレンから選ばれた請求項2～6記載の水性エマルジョンの製造方法。

【請求項8】 (1) 重合性不飽和基を有するラダー型ポリオルガノシロキサン 1～50重量部、(2) 不飽和カルボン酸 1～30重量部および(3) 重合性不飽和化合物 30～98重量部(但し全量で100重量部とする。)である請求項2記載の水性エマルジョンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐候性、耐汚染性、密着性の優れた水性エマルジョンおよびその製造法であって、該水性エマルジョンは塗料用樹脂(建材、車輛、構築物等)、接着剤、繊維加工剤、紙加工剤、モルタル混和剤あるいはエマルジョン重合の保護コロイドなど広範囲の用途を有する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコーン骨格を含むアクリル系エマルジョンは、通常のアクリル系エマルジョンを用いた塗

料、接着剤、各種加工剤などに比して耐水性、耐候性、基材への密着性などの点において優れていることは既に認められている(例えば、特開平5-214277)。このためアクリル系ポリマー骨格中にシリコーンセグメントを入れることが試みられているが、配合量の増加と共に耐水性、耐候性、基材への密着性の改善はできるが、ポリマーの皮膜が柔軟化すると共に耐汚染性が低下し、接着力、ことに引張り剪断強さが低下する問題がある。一方ラダーシリコーン(ポリオルガノシルセスキオキサン)は、分子が剛直であり、耐候性、硬度、耐汚染性に優れているが、水に対する溶解度がなく、例えば側鎖にアクリル基をもつラダーシリコーンにおいても、通常の乳化重合法によってポリマーエマルジョンをつくることは困難であった。それは乳化重合の機構上、モノマーの少量が水に溶解して拡散し、乳化剤ミセル中に可溶化して乳化重合をスタートする、という通常の乳化重合の機構をとり得ないからであると考えられている。従って、ラダーシリコーンを含むアクリル系ポリマーは有機溶剤のポリマー溶液としてのみ用いることが行われてきた。

## 【0003】

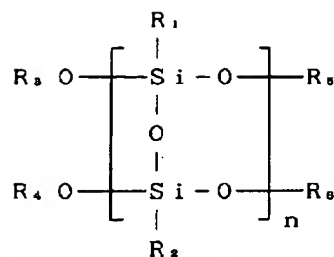
【発明が解決しようとする課題】本発明は従来耐水性、耐候性、基材への密着性に優れ、剛直性を有し、アクリル系エマルジョンに共重合させた場合においても硬度、耐汚染性を有しながら製造困難であったラダーシリコーンを含むポリマーの水性エマルジョンおよびその製造方法の開発を目的とする。地球環境保全や作業環境の改善等の観点から、塗料または加工剤等に用いられる有機溶剤の使用量の低減化ないしできるだけ使用しない方向への努力がなされ、これを法制化しようとする動きがあり、これに対応し、塗料等の無溶剤化や水性化が強く求められている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は従来困難であったラダーシリコーンを含む水性エマルジョンおよびその製造法に係るものである。即ち(1) 重合性不飽和基を有するラダー型ポリオルガノシロキサン、(2) 不飽和カルボン酸および(3) 重合性不飽和化合物からなる中和された共重合体の水性エマルジョンおよび(1) 重合性不飽和基を有するラダー型ポリオルガノシロキサン、(2) 不飽和カルボン酸および(3) 重合性不飽和化合物を重合開始剤の存在下に親水性有機溶剤中で溶液重合し、該共重合体溶液を中和したのち、または中和しながら水中に分散することを特徴とする水性エマルジョンの製造方法を開発することにより上記の目的を達成した。

【0005】本発明の(1) 重合性不飽和基を有するラダー型ポリオルガノシロキサン(以下ラダーシリコーンという。)は、ラダーシリコーン構造

## 【化1】



(式中nは重合度であり、分子量が1,000~100,000となる任意の  
数をとる。)

の側鎖 $R_1$  および $R_2$  にアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基を含むものであり、 $R_1$  および $R_2$  のうち、それら重合性不飽和基の含量は1~50モル%、好ましくは2~30モル%であり、その他の基は $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基、 $C_6 \sim C_8$ の芳香族基から選ばれたものである。重合性不飽和基の含量が1モル%未満であるときには重合性が不十分であり、50モル%を超えるときには製造中にゲル化しやすく、いずれも満足するものは得られない。また $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  および $R_6$  のラ

ダーシリコンの末端基の30モル%以上がトリアルコキシ(アルキル)シリル化されていることが好ましい。末端基の70%を超える量が水酸基またはアルコキシ基のまま放置されていると、水性エマルジョンは短期間でゲル化を起こしやすく、安定性に乏しいものとなる。

【0006】(2) 不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸から選ばれたものであり、単独に、または併用することもできる。また、無水マレイン酸のよう

な加水分解されて不飽和カルボン酸となる不飽和酸無水物も不飽和カルボン酸として使用可能である。

【0007】(3) 重合性不飽和化合物としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルエステル、アリルエステル、スチレン、アルファメチルスチレンを単独に、また併用して用いることができる。具体的には(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、酢酸アリル、スチレン、アルファメチルスチレンなどを例示できる。なお前記重合性不飽和化合物と共にその5重量%以下の(メタ)アクリルアミドおよびその誘導体、例えばメチロール(メタ)アクリルアミド、アルコキシ(メタ)アクリルアミドを共重合することは差し支えない。

【0008】本発明の溶液重合に用いる親水性溶剤としては、アルコール、エチレングリコール誘導体、プロピ

レングリコール誘導体、グリセリン誘導体から選ばれる。具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ブタンジオール、メトキシブタノール；エチレングリコールおよびそのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルおよびそのモノアルキルエーテルアセテート；ジエチレングリコールおよびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテルおよびそのアセテート；トリエチレングリコールおよびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテルおよびそのアセテート；ジプロピレングリコールおよびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテルおよびそのアセテート；トリプロピレングリコールおよびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテルおよびそのアセテート；グリセリンモノアセテートなどが例示される。これらのうちエチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールおよびそのモノメチルエーテル、モノエチルエーテルそれらのアセテート、ジプロピレングリコールおよびそのモノメチルエーテル、モノエチルエーテルおよびそれらのアセテートが特に有効である。

【0009】共重合に当たって使用する重合開始剤は通常のラジカル重合に用いられる過酸化物、アゾ化合物など、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、アゾビスイソプロピロニトリルなどがある。共重合体の分子量は1,000~100,000、好ましくは3,000~50,000である。共重合によって得られた酸を含むポリマーを中和するための塩基は脂肪族アミン、含窒素ヘテロ環化合物、芳香族アミン、無機アルカリなどの塩基が用いられる。例えばモノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、アニリン、ジメチルア

ニリン、シクロヘキシルアミン、ピリジン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムなどが用い得るが、特にジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノールおよび水酸化アルカリなどが適当である。

【0010】本発明の水性樹脂エマルジョンは1例を示すと次のようにして製造できる。攪拌装置、還流コンデンサー、モノマー投入口、温度計を付した重合容器に所定量の溶剤を仕込み、重合開始剤を溶解させて昇温し、攪拌しながらモノマー混合液を添加する。所定温度で所定時間保って重合を行ない、重合終了後冷却して塩基で中和する。別の容器に所定量の水を入れ、攪拌しつつ上記共重合体溶液を添加するかもしれないが逆共重合体溶液に水を添加すると、本発明の目的の微粒子水性エマルジョンが生成する。あるいは、塩基を含む水溶液中に共重合体溶液を強く攪拌しながら添加してもよい。得られたエマルジョンはそのまま各種用途に使用してもよいし、減圧で溶剤を除去して使用してもよい。

【0011】本発明の水性樹脂エマルジョンは基材に塗布または含浸した後、水を蒸発させると耐水性、耐候性、密着性、耐汚染性のある強靱な皮膜を形成できるため、コーティング剤（金属、窯業製品、プラスチック、木材などの塗料原料、ハードコート剤、電着塗料等）、繊維加工剤（繊維の風合加工、不織布バインダー等）、紙加工（内添剤、コーティング等）、接着剤（金属、窯業製品、木材、紙等）、およびモルタルの吸水率低下のためにセメントに混和する改質剤等として広範囲の用途を有する。さらに重合性不飽和化合物中に水酸基、グリシジル基、アミノ基、アミド基、メチロール基、アルコキシメチロールアミド基、アセチルアセトネート基などの官能基が含まれているときには、本発明の必須成分であるカルボキシル基と共に適当な架橋剤を用いて架橋することができる。架橋剤は上記反応性基に適合するものが選ばれ、例えば水酸基を有する共重合体はメラミン樹脂初期縮合物、イソシアネートなどの添加によって架橋する。イソシアネートを架橋剤に使用するときにはブロックイソシアネートを用いるか、または水に混和しない高沸点溶剤にイソシアネートを溶解したものを加えて分散させる。カルボキシル基を有する共重合体は多官能グリシジル化合物、多価金属塩、多価アミンなどで架橋できる。

【0012】共重合体の（1）ラダーシリコーン、（2）不飽和カルボン酸、（3）重合性不飽和化合物の重量比は1～50：1～30：30～98（全重量を100とする）、好ましくは2～30：3～20：50～95、より好ましくは2.5～25：5～15：60～92.5である。

（1）ラダーシリコーンがこの範囲より少ないときにはラダー型シリコーン含有ポリマーの特徴である耐水性、耐候性、耐汚染性が不十分になり、これより多いときに

は得られた水性エマルジョンの貯蔵安定性が乏しく、またしばしば重合操作中にゲル化することがある。

（2）不飽和カルボン酸がこれより少ないときには、アミン中和物を水中に入れても安定なエマルジョンは生成せず、これより多いときには塗布した皮膜の耐水性が低下する。

（3）重合性不飽和化合物の割合は（1）、（2）の適当な比により自ら定まるが、（3）重合性不飽和化合物に官能基を分子中に有する化合物を選択することによってポリマー分子を架橋したり、その他の性質をポリマーに与えることができる。

【0013】

【作用】本発明は、水に対する溶解度はないが、構造が剛直であり、耐候性、硬度、耐汚染性に優れているラダーシリコーンの構造を骨格内に含むポリマーエマルジョンおよびその製造法の開発を行い、これを先ずラダーシリコーン、不飽和カルボン酸および重合性不飽和化合物の親水性溶剤中で溶液重合を行ったのち、中和し、この中和された共重合体を水中に分散することにより成功したものである。即ちラダーシリコーンに不飽和カルボン酸を共重合させ、これを中和後水に分散する手段を採ることによりラダーシリコーン含有ポリマーの水性エマルジョン化に成功したものであり、この様な構造をとってもラダーシリコーン構造の有する特徴を失わない水性エマルジョン化に成功した。

【0014】

【実施例】

（実施例1）温度計、攪拌装置、還流冷却器を付した2リットルのフラスコに3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン50g（0.2モル）、メチルトリエトキシシラン44.5g（2.5モル）、フェニルトリメトキシシラン20g（0.1モル）、塩酸0.002モル、水108g（6モル）を仕込み、フラスコ内の温度を60℃に昇温し、攪拌しながら5時間保持した。続いて70℃に昇温して1時間反応させた後、メタノールに溶解した水酸化カリウム0.004モルを滴下し、さらに4時間反応させた。塩酸で中和後、トルエンを加え水洗する。のちロータリーエバポレーターを使用して溶剤と水などを除去し、析出する塩を濾過した。生成物は25℃の粘度が2,850cP、メタクリロキシ基の含有量は7.1モル%、数平均分子量は6,200であった。この化合物の末端は水酸基およびアルコキシ基であり、放置によって末端が反応してゲル化しやすいので上記生成物100gにヘキサメチルジシロキサン2gを加え、pH5にて1時間反応せしめ、末端の水酸基およびアルコキシ基の合計を1分子当たり平均1.5個とした。これをシロキサンAとする。温度計、攪拌装置、還流冷却器を付した2リットルのフラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテル600g、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル4gを入れて攪拌して溶

解し、70℃に昇温してシロキサンA 70 g、メタクリル酸メチル400 g、アクリル酸ブチル200 g、メタクリル酸60 g、メタクリル酸ヒドロキシエチル30 gの混合溶液を1時間かけて注加した。さらに100℃に昇温し5時間保って重合を終了した。室温に冷却しトリメチルアミン70.5 gを加えて中和した脱イオン水450 g中へ激しく攪拌しながら注加した。生成した水性エマルジョンは固形分濃度40.6%、粘度26,000 c p、粒子径0.3 μm、ポリマーの数平均分子量40,700であった。

【0015】(実施例2) 温度計、攪拌装置、還流冷却器を付した2リットルのフラスコにトリメトキシビニルシラン30 g (0.2モル)、メチルトリエトキシシラン445 g (2.5モル)、フェニルトリメトキシシラン20 g (0.1モル)、塩酸0.002モル、水108 g (6モル)を仕込み、フラスコ内の温度を60℃に昇温し、攪拌しながら5時間保持した。続いて70℃に昇温して1時間反応させた後、メタノールに溶解した水酸化カリウム0.004モルを滴下し、さらに4時間反  
20 応させる。塩酸で中和後、トルエンを加え水洗する。のちロータリーエバポレーターを使用して溶剤と水などを除去し、析出する塩を濾過した。生成物は25℃の粘度が3,200 c p、ビニル基の含有量は75モル%、数平均分子量は3,400であった。この化合物の末端は水酸基およびアルコキシ基であり、放置によってゲル化しやすいので上記生成物100 gにヘキサメチルジシロキサン2 gを加え、pH5にて1時間反応せしめ、末端の水酸基およびアルコキシ基の合計を平均1分子当たり平均0.9個とした。これをシロキサンBとする。温度計、攪拌装置、還流冷却器を付した2リットルのフラス  
30 コにエチレングリコールモノメチルエーテル600 g、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル5 gを入れて攪拌溶解し、70℃に昇温してシロキサンB 80 \*

\* g、メタクリル酸メチル400 g、アクリル酸2エチルヘキシル180 g、メタクリル酸70 g、メタクリル酸ヒドロキシエチル20 g、メタクリル酸グリシジル15 gの混合溶液を1時間かけて注加した。さらに100℃に昇温し5時間保って重合を終了した。室温に冷却しモノプロピルアミン48 gを加えて中和した後、脱イオン水500 gを激しく攪拌しながら注加した。攪拌過程で転相が起こり、水性エマルジョンが生成する。生成した水性エマルジョンは固形分濃度41.0%、粘度30,800 c p、粒子径0.4 μm、ポリマーの数平均分子量35,000であった。このエマルジョンを50 mm Hgの減圧下で70℃で1時間保ち、エチレングリコールモノメチルエーテルを水と共沸させて除去した。得られたエマルジョンを水で稀釈し40.0%とした。

【0016】[応用例] 応用例は塗料および繊維加工について示したが、用途はこれに限られるものではない。

(応用例1) 実施例1で合成したエマルジョン100部、80部の分散剤水溶液で練合わせたチタン白15部、フッ素系消泡剤0.5部、3%メチルセロース水溶液10部をペイントシェーカーに入れ、3時間振盪して均一な分散液をつくった。これにジブチルフタレート20部に溶解したヘキサメチレンジイソシアネート3量体2部を加え、激しく攪拌して分散せしめ、塗装液とした。シリケート系プライマーで塗装した窯業建材に上記塗装液を乾燥厚さ10 μmになる様にスプレーコートし、室温にて24時間乾燥後、60℃で3時間乾燥して仕上げた。塗装の試験結果を表1に示す。

【0017】(応用比較例1) シロキサンAを省略した以外は実施例1と同一の合成処方で製造した水性エマルジョンを用いての塗装結果を表1に示した。表よりわかる様に応用例1に比して、硬度、耐候性が劣った。

【0018】

【表1】

	応用例1	応用比較例1
膜の平滑性	良好	良好
硬度 <sup>1)</sup>	4H	2H
密着性 <sup>2)</sup>	100/100	100/100
光沢 <sup>3)</sup>	92	88
耐候性 <sup>4)</sup>	異常なし	チョーキング

1) J I S K 5400による

2) 同上

3) 同上

4) J I S D 0205によるサンシャインウエザメーター3000

時間後の状態

【0019】(応用例2) 実施例2で合成したエマルジョンを水で稀釈し、固形分濃度4%になる様に調製した。この稀釈液100 gにメチル化メチロールメラミン

10%水溶液20 gを混合し処理液をつくった。処理液中にナイロンタフタを浸漬し、ピックアップ50%に絞ったのち、80℃で10分乾燥し、のち130℃で10

分間キュアリングして仕上げた。処理直後および電気洗濯機で5、10回洗濯試験をしたのち乾燥した布の硬さをクラーク・ソフトネステスターで測定した。結果を表2に示した様に硬仕上げの効果は優れており、洗濯後も硬さの低下はほとんど認められなかった。

【0020】（応用比較例2）シロキサンBを省略した\*

\*以外は実施例2と同一の合成処方で製造した水性エマルジョンを用いて、繊維加工した例を表2に併記した。表よりわかる様に応用例2に比して、硬さ、耐洗濯性が不十分であった。

【0021】

【表2】

	応用例2	応用比較例2	原 布 (加工前)
硬さ	62.0	49.5	30.4
洗濯5回後の硬さ	60.8	42.4	30.4
洗濯10回後の硬さ	58.4	36.0	31.1

測定はクラーク・ソフトネステスターによる

【0022】

【発明の効果】本発明は、有機溶剤のポリマー溶液としてのみ用いられてきたラダーシリコーンを含むアクリル系ポリマーの水性エマルジョンとすることに成功したものであり、この結果、使用に際して有機溶剤による地球環境や作業環境の汚染、火災の危険等の問題を解決できた。本発明の水性エマルジョンは分子が剛直であり、耐

候性、硬度、耐汚染性に優れたラダーシリコーンを含んでいるため、耐水性、耐候性、基材への密着性、耐汚染性、硬度などに優れた皮膜が形成される。このため塗料用樹脂、接着剤、繊維加工剤、紙加工剤、モルタル混和剤、あるいはエマルジョン重合の保護コロイドなどとして広範な用途を有する。

【手続補正書】

【提出日】平成6年12月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

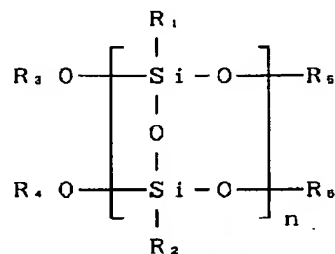
【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】本発明の（1）重合性不飽和基を有するラダー型ポリオルガノシロキサン（以下ラダーシリコーンという。）は、ラダーシリコーン構造

【化1】



（式中nは重合度であり、分子量が1,000～100,000となる任意の数をとる。）

の側鎖R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> にアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基を含むものであり、R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> のうち、それら重合性不飽和基の含量は1～50モル%、好ましくは2～30モル%であり、その他の基はC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>のアルキル基、C<sub>6</sub>～C<sub>8</sub>の芳香族基から選ばれたものである。重合性不飽和基の含量が1モル%未満であるときには重合性が不十分であり、50モル%を超える

ときには製造中にゲル化しやすく、いずれも満足するものは得られない。またR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> およびR<sub>6</sub> のラダーシリコーンの末端基の30モル%以上がトリアルキルシリル化されていることが好ましい。末端基の70%を超える量が水酸基またはアルコキシ基のまま放置されていると、水性エマルジョンは短い期間でゲル化を起こしやすく、安定性に乏しいものとなる。

(7)

特開平8-100035

フロントページの続き

(72)発明者 松岡 正己

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1昭和電  
工株式会社総合研究所内